

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТАБЛЕТОК ГАФНАТА ДИСПРОЗИЯ

Н.Н. Белаш, И.А. Чернов, В.В. Зигунов, В.А. Зук, Ф.А. Пасенов, Е.П. Березняк¹

Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл»,

¹Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ, Харьков, Украина

Представлены кинетические зависимости изменения привесов со временем при испытаниях в среде теплоносителя состава первого контура реактора ВВЭР-1000 при температуре 350 °С и давлении 16,8 МПа, а также результаты определения пределов прочности на осевое и диаметрально сжатия таблеток гафната диспрозия различной плотности. Показано, что высокоплотные образцы, пористость которых < 5%, практически не изменяют свой вес при коррозионных испытаниях в течение 7200 ч. Подтверждена высокая живучесть дефектных макетов ПЭЛ таблетками гафната диспрозия.

ВВЕДЕНИЕ

Гафнат диспрозия является одним из наиболее перспективных поглощающих материалов для органов регулирования водо-водяных энергетических реакторов [1, 2]. Наиболее эффективным считается применение данного поглощающего материала в виде таблеток. В последнее время прорабатываются варианты поглощающих элементов (ПЭЛ) для реактора ВВЭР-1000 с использованием в нижней части таблеток из поглощающих материалов на основе оксида диспрозия [3–5], а для реактора ВВЭР-1200 рассматривается возможность использования ПЭЛ, в которых столб поглотителя полностью набран из таблеток гафната диспрозия [6, 7]. Для более полного обоснования работоспособности перспективных вариантов ПЭЛ, моделирования их живучести при длительной работе в реакторе важное значение имеют данные по механическим свойствам и коррозионной стойкости таблеток гафната диспрозия и дефектных ПЭЛ с их использованием.

Целью работы является изучение коррозионной стойкости в воде высоких параметров состава первого контура реактора ВВЭР-1000 и механических свойств таблеток гафната диспрозия.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Коррозионные испытания таблеток гафната диспрозия ($Dy_2O_3 \cdot HfO_2$) проводили в автоклавах, изготовленных из нержавеющей аустенитной стали марки Х18Н10Т, по стандартной методике. Таблетки после изготовления и шлифования их поверхностей имели размеры: $\varnothing 6,84 \dots 6,85$ мм, длину $7,2 \dots 7,5$ мм. Плотность таблеток колебалась в интервале значений $7,37 \dots 8,38$ г/см³. Таблетки готовили из порошка состава $Dy_2O_3 - 36,1$ вес.% HfO_2 . Материал таблеток имел гранецентрированную кубическую кристаллическую решетку типа флюорита.

Испытания таблеток проводили как в открытом виде, так и в составе дефектных макетов ПЭЛ, которые включали оболочку из стали 06Х18Н10Т диаметром $8,2 \times 0,6$ мм, длиной 50 мм, загерметизированную концевыми деталями (конусом и наконечником), изготовленными из стали 08Х18Н10Т. Внутри оболочки размещены три таблетки гафната диспрозия, зафиксированные от перемещения со

стороны наконечника (верхней концевой детали) пробкой, изготовленной из никелевой сетки. Между пробкой и наконечником предусмотрен зазор, имитирующий газосборник. В оболочках макетов выполнены сквозные дефекты $\varnothing 1,0$ мм. В половине макетов отверстие расположено против цилиндрической части посадочного места конуса (нижняя заглушка) таким образом, чтобы теплоноситель к таблеткам проникал через зазор между оболочкой и посадочным местом конуса, а в другой половине макетов отверстие находится в районе газосборника.

В процессе испытаний таблетки и дефектные макеты ПЭЛ выдерживались в воде состава, близкого к составу теплоносителя первого контура реактора ВВЭР-1000 (бидистиллированная вода с добавками: $H_3BO_3 - 3$ г/дм³; $NH_3 - 3$ мг/дм³; $КОН - 12,3$ мг/дм³, $ph = 7,2$), при температуре 350 °С и давлении 16,8 МПа. Длительность испытаний составляла для макетов ПЭЛ 5200 ч, а для таблеток гафната диспрозия – 7200 ч. Таблетки периодически извлекали из автоклавов, просушивали при 150 °С в течение 5 ч, что гарантировало полное удаление влаги, и взвешивали с точностью 0,05 мг.

Фазовый состав образцов, прошедших длительные коррозионные испытания, исследовали в сравнении с их исходным состоянием с помощью метода ИК-спектроскопии. Для получения спектров поглощения использовали ИК-спектрофотометр UR-20. Регистрацию спектров производили в спектральном диапазоне $4000 \dots 400$ см⁻¹.

Механические испытания таблеток выполняли в соответствии с ГОСТ 25.503-80 на разрывной машине Р-10 при комнатной температуре.

В процессе испытаний наблюдался хрупкий характер разрушения. Предел прочности при осевом (σ_c) и диаметрально (σ_k) сжатиях определяли по формулам:

$$\sigma_c = P/S, \quad (1)$$

$$\sigma_k = P/(d \times l), \quad (2)$$

где P – усилие разрушения; S – площадь сечения таблетки; d и l – соответственно диаметр и высота таблетки.

Для оценки значений предела прочности на растяжение (σ_p) использовали формулу, рекомендован-

ную в работе [8] для хрупких изотропных материалов и связывающую величины σ_p , σ_c и σ_k :

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_k} = \frac{2}{\pi} \sqrt{\left(9 + \frac{3\sigma_c}{4\sigma_p} + \frac{\sigma_c^2}{\sigma_p^2}\right)}. \quad (3)$$

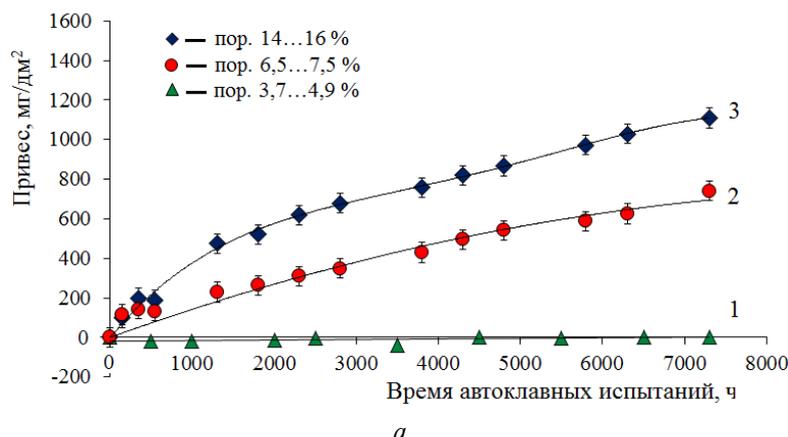


Рис. 1. Результаты коррозионных испытаний таблеток гафната диспрозия в водном теплоносителе при температуре 350 °С и давлении 16,8 МПа: а – зависимость привесов образцов от времени испытаний, имеющих разную пористость: 1 – 3,7...4,9; 2 – 6,5...7,5; 3 – 14...16%; б – внешний вид таблеток после коррозионных испытаний длительностью 7200 ч

Характерной особенностью коррозии таблеток является зависимость ее скорости от величины общей пористости. Вес образцов серии 1, общая пористость которых не превышает 5%, практически не меняется в процессе испытаний (максимальное уменьшение привеса составляет $\leq 0,08$ мг/дм² за первые 3500 ч испытаний). Вероятно, это обусловлено отсутствием открытой пористости, которая, согласно данным работы [9], при плотности таблеток > 96% теоретической не превышает 0,5%.

Процесс коррозии образцов серий 2 и 3, пористость которых равняется соответственно 6,5...7,5 и 14...16%, можно условно разделить на две стадии: начальную и установившуюся. На начальной стадии, при длительности испытаний до ~ 1300 ч, процесс коррозии происходит более интенсивно, чем на установившейся. Средние скорости коррозии образцов этих двух серий на начальной стадии составляют 18,5 и 36,2 мг/(м²·ч), а на установившейся уменьшаются до 8,3 и 11,3 мг/(м²·ч). Такую особенность коррозии можно объяснить тем, что на начальной стадии интенсивно идет процесс заполнения открытых пор теплоносителем и его взаимодействие с материалом таблеток с образованием гидрооксидов гафната диспрозия. Изменение привесов образцов в результате процесса гидратации подтверждено результатами исследований с помощью метода ИК-спектроскопии, который фиксирует появление линий поглощения деформационных и валентных колебаний молекулярной воды и гидроксильных групп ОН⁻ в образцах после коррозионных испытаний.

На установившейся стадии в результате образования на открытых поверхностях защитных пленок и зарастания мелких открытых пор процесс гидратации замедляется, а скорости коррозии образцов серий 2 и 3 выравниваются.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты коррозионных испытаний таблеток гафната диспрозия в водном теплоносителе при температуре 350 °С и давлении 16,8 МПа приведены на рис. 1.

Полученные результаты согласуются с данными работы [10], где подтверждается зависимость скорости коррозии при температуре теплоносителя 350 °С от соотношения оксидов гафния и диспрозия в гафнате диспрозия и от плотности таблеток. Авторы работы фиксировали как увеличение, так и уменьшение веса образцов в зависимости от их состава, плотности и условий испытаний. Согласно приведенным данным значения скорости коррозии образцов находились в интервале значений 3,1...9,0 мг/(м²·ч).

Периодический осмотр и измерение геометрических размеров таблеток гафната диспрозия всех исследованных партий свидетельствуют о том, что они сохраняют свою целостность, а изменение линейных размеров не превышает 0,5% (см. рис. 1,б).

Результаты испытаний дефектных макетов ПЭЛ с таблетками гафната диспрозия при температуре 350 °С, давлении 16,8 МПа и длительности 5200 ч свидетельствуют об их высокой работоспособности. Геометрические размеры ПЭЛ в пределах ошибки измерений не меняются (рис. 2). На поверхности макетов образуются тонкая оксидная пленка характерного для данных материалов цвета: светло-коричневая на оболочке и светло-серая на поверхности концевых деталей и сварных соединений. Таблетки гафната диспрозия после извлечения из макетов ПЭЛ сохраняют целостность и первоначальную геометрическую форму. Практически на всех таблетках обнаружено незначительное уменьшение веса по сравнению с исходным состоянием, что в пересчете на скорость коррозии составляет 1,6...7,0 мг/(м²·ч).

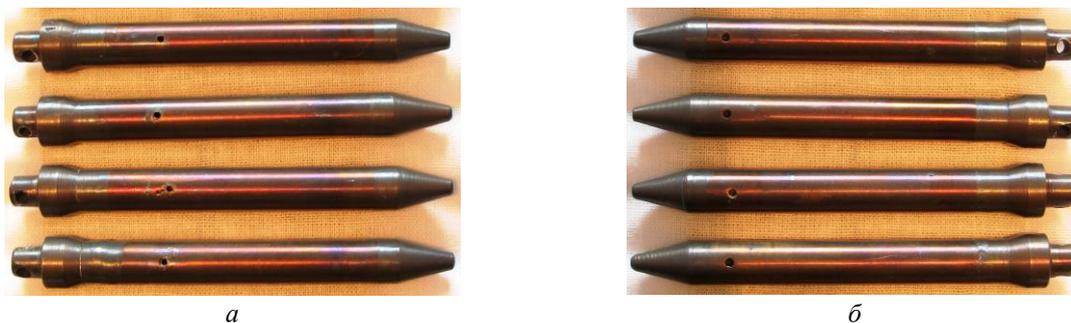


Рис. 2. Внешний вид дефектных макетов ПЭЛ после испытаний в водном теплоносителе при температуре 350 °С, давлении 16,8 МПа и длительности 5200 ч

Результаты механических испытаний свидетельствуют об отсутствии явной зависимости значений предела прочности при осевом сжатии от плотности таблеток гафната диспрозия. Эти значения равняются

$$\sigma_c = (341 \pm 26) \text{ МПа.}$$

При испытаниях на диаметрально сжатие, поскольку эта характеристика является более чувстви-

тельной к особенностям структуры материала, наблюдается зависимость предела прочности от плотности материала таблеток. Значения предела прочности увеличиваются с 40 до 95 МПа с ростом плотности от 7,4 до 8,3 г/см³ соответственно. На основании полученных данных выполнена оценка значений предела прочности на растяжение σ_p (рис. 3).

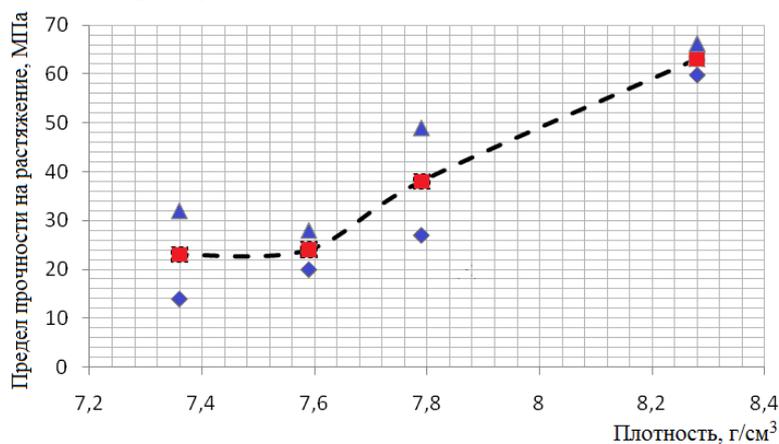


Рис. 3. Зависимость значений предела прочности на растяжение, рассчитанных по формуле (3), от плотности таблеток гафната диспрозия

При плотности материала таблеток 7,4...7,6 г/см³ значения σ_p равняются 24 МПа, а с ростом плотности до 8,3 г/см³ происходит увеличение значений σ_p до 66 МПа.

ВЫВОДЫ

1. Получены зависимости привесов при испытаниях в воде состава теплоносителя первого контура реактора ВВЭР-1000 при температуре 350 °С и механических свойств таблеток гафната диспрозия от их плотности.

2. Показано, что высокоплотные образцы, пористость которых < 5%, практически не изменяют свой вес при коррозионных испытаниях в течение 7200 ч. Скорости коррозии таблеток, имеющих общую пористость 6,5...7,5 и 14...16%, на установившейся стадии составляют 8,3 и 11,3 мг/(м²·ч).

3. Рассмотрен вероятный механизм коррозии таблеток гафната диспрозия при автоклавных испытаниях в водном теплоносителе.

4. Показано, что предел прочности на осевое сжатие не зависит от плотности таблеток и составляет (341±26) МПа, а предел прочности на диаметрально сжатие увеличивается с 40 до 95 МПа с ро-

стом значений плотности таблеток от 7,4 до 8,3 г/см³.

5. Подтверждена высокая живучесть дефектных макетов ПЭЛ с таблетками гафната диспрозия коррозионными испытаниями при температуре 350 °С в водном теплоносителе состава первого контура реактора ВВЭР-1000.

6. Полученные данные подтверждают надежность и хорошую работоспособность ПЭЛ, в которых в качестве поглощающего материала использованы таблетки гафната диспрозия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. В.Д. Рисованый, А.В. Захаров, Е.М. Муралева. Новые перспективные поглощающие материалы для ядерных реакторов на тепловых нейтронах // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2005, №3(86), с. 87-93.
2. Н.Н. Белаш, А.В. Куштым, В.Р. Татарин, И.А. Чернов. Анализ разработок конструкций и материалов ПЭЛ ПС СУЗ повышенной работоспособности // *Ядерные и радиационные технологии*. 2007, т. 7, №3-4, с. 18-28.
3. В.Д. Рисованый, Е.Е. Варлашова, А.В. Захаров. *Поглощающие материалы на основе диспрозия*

и гафния для водо-водяных реакторов: Сб. трудов. Димитровград: ГНЦ РФ НИИАР, 2000, в. 3, с. 49-62.

4. Патент №104325, МПК (2013.01) G21C 7/00. Поглощающий стрижневый элемент ядерного реактора / М.М. Белаш, И.О. Чернов, В.В. Зигунов, В.В. Ворожко. Оpubл. 27.01.2014.

5. Патент №98429, МПК (2012.01) G01C 7/10. Поглощающий стрижневый элемент ядерного реактора / М.М. Белаш, И.О. Чернов, А.В. Куштим. Оpubл. 10.05.2012.

6. И.Н. Васильченко, С.А. Кушманов, В.М. Махин. Задачи исследований ПЭЛов для ВВЭР-1200: Сб. трудов IX Российской конференции по реакторному материаловедению, 14–18 сентября 2009. Димитровград: ГНЦ РФ НИИАР, 2009, в. 3, с. 351-356.

7. В.Д. Рисованный, А.В. Захаров, Е.П. Клочков. Поглощающие материалы и стержни СУЗ инновационных ядерных реакторов // *Материалы и ядерная энергетика. Известия высших учебных заведений*. 2011, №1, с. 240-248.

8. Л.М. Седоков, А.Г. Мартыненко, Г.А. Симоненко. Радиальное сжатие как метод механических испытаний // *Заводская лаборатория*. 1977, т. 43, №1, с. 98-100.

9. Sang Ho Na, Si Hyung Kim, and Young-Woo Lee. Relation Between Density and Porosity in Sintered UO₂ Pellets // *Journal of the Korean Nuclear Society*. 2002, v. 34, N 5, p. 433-435.

10. В.Д. Рисованный, А.В. Захаров, В.Б. Пономаренко, Е.П. Клочков, Е.М. Муралева. *Диспрозий в ядерной технике ¹⁶²Dy₆₆*. Димитровград: ОАО «ГНЦ НИИАР», 2011, 224 с.

Статья поступила в редакцию 01.10.2015 г.

ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗИЙНОЇ СТІЙКОСТІ І МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТАБЛЕТОК ГАФНАТУ ДИСПРОЗІУ

М.М. Белаш, І.О. Чернов, В.В. Зігунов, В.А. Зуєк, Ф.А. Пасенов, О.П. Березняк

Приведені кінетичні залежності зміни приросту ваги з часом при випробуваннях у середовищі теплоносія складу першого контура реактора ВВЕР-1000 за температури 350 °С і тиску 16,8 МПа, а також результати визначення межі міцності на осьове та діаметральне стиснення таблеток гафнату диспрозію різної щільності. Показано, що зразки високої щільності, пористість яких < 5%, практично не змінюють свою вагу при корозійних випробуваннях тривалістю 7200 год. Підтверджена висока живучість дефектних макетів ПЕЛ з таблетками гафнату диспрозію.

INVESTIGATION OF CORROSION RESISTANCE AND MECHANICAL PROPERTIES OF DISPROSIUM GAFNATE PELLETS

N.N. Belash, I.A. Chernov, V.V. Zigunov, V.A. Zuyok, F.A. Pasyonov, Ye.P. Bereznyak

There are presented the kinetic dependencies of weight gain changes over time during testing under WWER-1000 primary coolant environment at 350 °C and 16.8 MPa, and determined axial and diametral compression strength limits of dysprosium hafnate pellets with different densities. It is demonstrated that high-density samples, with a porosity of < 5% practically do not change their weight during the corrosion testing within 7200 hours. The high durability of defective absorber rods with dysprosium hafnate pellets has been confirmed.